

Rec'd PCT/PTO 01 APR 2005

PCT/JP03/12806

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月 4日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-291799

[ST. 10/C]: [JP2002-291799]

REC'D 21 NOV 2003

WIPO PCT

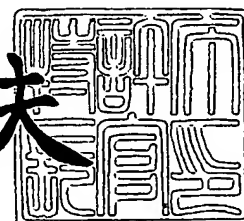
出 願 人
Applicant(s): エア・ウォーター株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02040K0025

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 8/26

【発明の名称】 耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化ステンレス鋼部品および
その製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市中浜町 1 番 8 号
エア・ウォーター株式会社内

【氏名】 渡辺 崇則

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市中浜町 1 番 8 号
エア・ウォーター株式会社内

【氏名】 坂田 朝博

【特許出願人】

【識別番号】 000126115

【氏名又は名称】 エア・ウォーター株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103481

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 道雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083585

【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化ステンレス鋼部品およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mn を 3～20 質量% 含有するオーステナイト系ステンレス鋼の表面を炭窒化処理して硬化させた部品であって、表面の硬さがビッカース硬さにて 1350HV 以上であり、かつ 1000HV 以上である硬化部分の表面からの深さが 10 μ m 以上あることを特徴とする耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化ステンレス鋼部品。

【請求項 2】

所要形状に成形された Mn を 3～20 質量% 含有するオーステナイト系ステンレス鋼部品を、ハロゲンガスまたはハロゲン化合物ガスを含む雰囲気中にて表面活性化処理をおこなった後、NH₃ および浸炭性ガスを含む雰囲気中にて 430～600℃ の炭窒化処理をおこなうことを特徴とする請求項 1 に記載の耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化ステンレス鋼部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性を向上させるため表面を硬化したオーステナイト系ステンレス鋼部品、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オーステナイト系ステンレス鋼は、食品機械、化学関係機械やプラント、自動車エンジンその他種々の耐食性を要求される分野に活用されている。それらの中で、シャフト類、バルブ類、ギヤ類等の摺動機械部品のように耐摩耗性も合わせて要求される用途も数多くある。この耐摩耗性を向上させるために、機械構造用の炭素鋼や合金鋼、あるいは工具鋼などにおいては、焼き入れなど熱処理による硬化や、浸炭あるいは浸炭窒化などの表面硬化が多く適用される。

【0003】

オーステナイト系ステンレス鋼の場合、焼き入れによっては硬化しないため、浸炭では十分な硬化は得られないので、とくに表面を硬化したい場合は、硬質クロムメッキなどの湿式メッキやPVD (Physical Vapor Deposition) による硬質層のコーティング、あるいは表面の窒化などがおこなわれる。しかし、メッキやPVDなど皮膜の被覆は、被膜の素地との密着性に難点があり、とくに面圧が高くなる場合など、十分安定して適用できるとは言い難い。

【0004】

これに対し表面窒化処理は、表面から窒素を浸透させ硬化させる方法で、Crを多く含むステンレス鋼は、酸化皮膜の存在のため、一般に窒化処理が困難であるが、塩酸処理法や、ハロゲン化物による処理法の採用、さらにはイオン窒化処理などにより窒化が容易になり、オーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化法として多く利用されるようになっている。

【0005】

オーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化は、疲労強度の向上もあるが、耐摩耗性の向上を目的とする方がより多く必要とされる。耐摩耗性の改善は、摺動部品における摺動面の摩耗を抑制し耐久性を向上させることもあるが、研磨や切断用の工具における損耗を低減したり、ステンレス鋼部品の表面の傷付きを抑止する効果もある。

【0006】

窒化処理は、浸炭処理のように焼き入れる必要がなく、比較的低温の処理で表面を硬化させることができる。しかし、表面硬さを高くするのに最適温度があり、その温度で硬化層を厚くしようとすれば窒化に長時間を要し、温度を上げれば硬化深さを増すことができるが、得られる表面硬さが低くなる。

【0007】

また摺動部品などで、耐摩耗性を向上させるには、表面硬さが高いほどよいが、硬さを増そうとして温度を下げて処理をおこなうと、表層には化合物層のような硬い層ができる。しかし、その層は脆弱で耐摩耗性は必ずしも改善されない。

【0008】

このように、窒化による方法はオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化法と

して重要ではあるが、かならずしも十分満足するものが得られているとは言い難い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、摺動部分などに用いられる、表面硬さが高くかつその直下の部分も十分な硬さを有する耐摩耗性にすぐれたオーステナイト系ステンレス鋼部品と、その製造方法の提供にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ガス窒化により表面硬化したオーステナイト系ステンレス鋼の性能を向上すべく種々検討をおこなった。ステンレス鋼の表面窒化法としてはイオン窒化もあるが、これは減圧下でおこなうため、処理速度は遅く形状も制限されることがある。これに対し、ガス窒化は一度に多量に処理でき、量産には適していると考えられた。

【0011】

そこで、オーステナイト系ステンレス鋼のガス窒化による表面硬化に関して、組成の様々な鋼を用意し、ガス窒化による表面硬さや硬化深さについてガス組成や処理条件などの影響を種々検討した。その場合、外気を遮断できる炉を用い、 NF_3 10容積%残部 N_2 の弗化物を含むガスを導入し30分間保持して表面の活性化をおこない、その後、 NH_3 を含む窒化ガスを注入して温度および時間を種々変えて窒化処理をおこなった。

【0012】

一般に鋼の窒化による表面硬さは、1200～1300HV程度までで、処理条件によっては表面にさらに硬い化合物層が形成されるが、脆くて利用できないとされている。ところが、これらのオーステナイト系ステンレス鋼を用いた調査の中で、表面硬さがピッカース硬さにて1350HVを超えるもののあることが見出された。

【0013】

この硬い表面層は、従来、機械構造用鋼やフェライト系ステンレス鋼などで得られていた脆い化合物層ではなく、十分な靱性を有しているようであったので、

さらに摩耗試験用の試験片を作製し、耐摩耗性を調べてみたところ、極めてすぐれたものであることが確認されたのである。

【0014】

そこで、このように硬い表面の得られた鋼部材について詳細調査してみると、次のようなことがわかってきた。

- ①表層に化合物層が認められる。
- ②Mnを多く含むオーステナイト系ステンレス鋼である。
- ③窒化処理に用いた雰囲気は、 NH_3 の他にRXガスなど浸炭性のガスを含有させている。

【0015】

機械構造用鋼やフェライト系ステンレス鋼の場合、処理条件にもよるが、表層に化合物層が現れることが多い。この化合物層は窒化の進行により NH_3 が分解してできた活性な窒素の表面における濃度が増大し、これがFeやCrなどを窒化してできたものと考えられる。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、通常このような化合物層は現れない。これは、オーステナイト相の窒素の溶解度はフェライト相よりもはるかに大きいので、窒素は鋼の内部へ拡散していくため表面の濃度の増大は起き難く、化合物層が形成されないものと思われる。

【0016】

ところが、Mnを多く含むオーステナイト系ステンレス鋼の場合、窒化性に加えて炭化性の雰囲気で処理すると化合物層が現れ、この処理をおこなった試験片はすぐれた耐摩耗性を示したのである。

【0017】

このような結果の得られた理由については、必ずしも明らかではないが、上記①、②および③の事実とを考え合わせると次のように推測される。まず、通常の浸炭に比較して低い温度でおこなわれる窒化処理による硬化は、微細な窒化物析出物の形成および固溶窒素の増加により得られる。機械構造用鋼やフェライト系ステンレス鋼の場合、フェライト相であるので窒素の溶解度が小さく、化合物層はできやすいが、その直下の部分は、窒素の濃度が上がらないので硬さが低く、

化合物層との硬さの差が大きい。そのため、硬くて脆い化合物層を十分保持することができず、硬い化合物層は小さな応力で容易に破壊されるので、脆さのみが目立ってしまい、硬い化合物層が十分活用されない。

【0018】

これに対し、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、オーステナイト相は窒素の溶解度がフェライト相よりはるかに大きい。そしてMnを多く含むオーステナイト鋼において化合物層が現れたことは、一つにはNiが少ないことによるのではないかと思われた。オーステナイト系ステンレス鋼にMnを多く含ませる目的は、高価なNiの使用の抑制にあり、Mnを多くした場合は必ずNi含有量が低くなっている。Niは一般に窒化を妨げるとされており、Niが少ないために窒素の浸入、さらには炭素の浸入も容易になる。したがって、窒化時の表面近くの窒素濃度が、Mnが少なくNiを多く含む場合に比し、はるかに高い状態になると推定される。

【0019】

さらに窒化の雰囲気中に、RXガスなどCOやCH₄を含む浸炭性ガスが存在すると浸炭も同時に進み、鋼中に固溶した窒素は、固溶炭素の存在のため、濃度が高くなったのと同じ効果があり、表面での化合物が形成されやすくなる。そしてオーステナイト相である化合物層の直下の部分は、その溶解度が大きいために、フェライト相の場合より多くの固溶窒素や固溶炭素が含まれる。

【0020】

このように、オーステナイト相であるため窒素の固溶濃度が高く、Niが低いため窒素の浸入が活発におこなわれ、その上炭素の浸入により化合物層ができやすくなり、さらに固溶濃度が高く微細な炭化物や窒化物もより多く形成されることによって、化合物直下の部分の硬さは大幅に向上する。化合物層は十分な強度を有する下部層に保持されることにより、その脆さは補われ、結果として、耐摩耗性にすぐれた表面強化層となったのではないかと思われる。耐摩耗性向上には、表面硬さが大であるとともに、素地と表面の硬い層との間に、中間の硬さを持った適度の厚さの硬化層が存在することが重要である。

【0021】

そこで、Mnを多く含むオーステナイトステンレス鋼を対象に、さらに鋼の組成、窒化処理条件、得られた表面硬化部品の諸特性、等の調査を種々おこなった。その検討結果に基づき、このような効果を得ることのできる限界を明確にし、本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。

【0022】

(1) Mnを3～20質量%含有するオーステナイト系ステンレス鋼の表面を炭窒化処理して硬化させた部品であって、表面のビッカース硬さが1350HV以上であり、かつ1000HV以上である硬化層の深さが10 μ m以上あることを特徴とする耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化ステンレス鋼部品。

【0023】

(2) 所要形状に成形されたMnを3～20質量%含有するオーステナイト系ステンレス鋼部品を、ハロゲンガスまたはハロゲン化合物ガスを含む雰囲気中にて表面活性化処理をおこなった後、NH₃および浸炭性ガスを含む雰囲気中にて430～600℃の炭窒化処理をおこなうことを特徴とする上記(1)の耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化ステンレス鋼部品の製造方法。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明の部品となる鋼は、Mnを3～20質量%含有するオーステナイト系ステンレス鋼である。Mnの含有量を3質量%以上とするのは、オーステナイト鋼の場合Mnが低くなるとNi含有量が増し、窒化による表面硬化硬さが十分高くないからである。またMn含有量は多くなるとオーステナイト系ステンレス鋼としての耐食性が悪くなるので、多くても20質量%までとする。このような鋼は、たとえば、JIS規格にはSUS201、SUS202、SUS304J3、SUH35、SUH36などがある。Mn以外の組成は、オーステナイト系ステンレス鋼に属する範囲のものであればとくには規制しないが、十分な表面硬さが得られないことがあるので、できればNi含有量は、Mn含有量より少ないことが望ましい。

【0025】

炭窒化処理後の表面の硬さは、1350HV以上であることとする。これは1350HVを下回る場合、十分高い耐摩耗性が得られないからである。そしてこの表面硬さと

ともに、その硬さが1000HV以上である硬化層の深さが $10\mu\text{m}$ 以上あることとする。これは、表面の化合物層のすぐ下の硬化層の硬さが1000HVを下回る場合、そしてその硬化層の深さが $10\mu\text{m}$ 未満の場合は、いずれも表面の硬さが1350HVを下回ってしまうばかりでなく、表面の化合物層が脆くなり耐摩耗性の劣るものとなるからである。

【0026】

上記のような状態に表面硬化したオーステナイト系ステンレス鋼部品は、窒化処理のみでは得られず、炭窒化処理して製造する必要がある。オーステナイト系ステンレス鋼の表面窒化に、ハロゲンガスまたはハロゲン化物ガスを含む雰囲気中で加熱して表面を活性化させ、その後 NH_3 を含む窒化ガスを導入して窒化させる方法があるが、本発明では、このハロゲンまたはハロゲン化物を用いる方法に準じて炭窒化処理をおこなう。

【0027】

まず、密閉できる加熱容器を用い、たとえば、 F_2 、 Cl_2 、 HCl 、あるいは NF_3 などのハロゲンガスまたはハロゲン化物ガスを0.5～20容積%含み残部は窒素、水素あるいは不活性ガスなどの雰囲気中で200～550℃にて10分～3時間加熱することにより、表面を活性化させる。

【0028】

表面を活性化させた後、窒化のための NH_3 および炭化のための CO または CH_4 を含む混合ガス雰囲気とし、430～600℃の温度範囲にて20分以上加熱の炭窒化処理をおこなう。

【0029】

この炭窒化処理の雰囲気ガスとしては、 NH_3 を10～95容積%、 CO または CH_4 の一方または両方を合わせて5～30容積%含むものとする。 NH_3 を10容積%以上とするのはこれより少なければ、窒化が十分行えず硬化層が得られないからであり、窒化だけの目的では NH_3 を100容積%としてもよいが、炭化性のガスを用いる必要があるので多くても95容積%までとする。炭化のためには、 CO または CH_4 の一方または両方を合わせたガスが5容積%以上必要である。しかし、これらのガスの比率が高くなりすぎると煤が発生するようになるので、多く

ても30容積%までとする。

【0030】

炭窒化処理の雰囲気ガスとしては、上記のように NH_3 、 CO および CH_4 が、窒化および炭化に十分なだけ含まれておれば、他の組成は不活性ガス、水素、窒素あるいは他の炭化水素ガスなどであればよく、とくに限定しない。また、たとえばRXガスに NH_3 を混合するというように上記の組成範囲を満足するものであれば、従来用いられている浸炭性のガスに、 NH_3 を混合して炭窒化処理用ガスとすればよい。

【0031】

炭窒化処理の温度は430℃未満の場合、1350HV以上の表面硬さが得られなくなり、1000HV以上の硬化層の発達が不十分になる。これは、窒化は進むが炭化が十分進まなくなるためである。430℃以上の温度になるとこれらの表面硬さや硬化層は得られるが、600℃を超える温度では1350HVを超える表面硬さが得られなくなるばかりでなく、ステンレス鋼としての耐食性が低下してくる。

【0032】

また、炭窒化処理の時間は、20分未満では表面の化合物層が得られないことがあり、1350HV以上の表面硬さが得られない。処理時間は20分以上であればとくには限定しないが、長くすれば硬さが1000HV以上である硬化層の厚さは大きくできる。しかし、耐摩耗性のそれ以上の向上はほとんどなく、さらには耐食性が劣化することがあるので、長くても50時間までとすることが望ましい。

【0033】

本発明を適用して効果的な、耐摩耗性が要求されるステンレス鋼部品の具体例を示せば、摺動機械部品としては、エンジンバルブ、コンプレッサーシャフト、コンプレッサーペーン、ピストンリング、ベアリングボール、マイクロモーターシャフト、モーターシャフト、などがあり、流体耐摩耗部品としては、フィルターメッシュ、ノズル、バルブ、配管継ぎ手、レデューサー、ポンプなどがある。また、締結部品としてボルト、ナット、スクリューネジ、タッピングネジ、があり、工具類にはドレッサー、カッティングソウ、ワイヤーソウ、鋸、ドリルがあり、押し出し金型、ダイカスト金型、射出成形金型にも適用できる。

【0034】

【実施例】

表1に示す組成のステンレス鋼を用い、切削して、直径35mm、厚さ10mmの円板状の試験片を作製した。アムスラー摩耗試験用回転試験片とする場合は、円板の円周面をさらに鏡面研磨し、エッジを落としている。この試験片を300℃に加熱し、次いで NF_3 を含む雰囲気中に加熱保持して窒化または炭窒化処理をおこない表面を硬化した。表面窒化時の雰囲気ガス、温度および処理時間を表2に示す。

【0035】

表面硬化後の試験片について、表面硬さは試験力0.9806Nのビッカース硬さ (HV0.1)にて、また、断面の硬さ分布は試験力0.4903Nのビッカース硬さ (HV0.05)にて測定した。表面硬さ測定後の凹痕を、100倍の光学顕微鏡にて観察し、欠けや亀裂の発生が認められた場合は脆性不良と判定した。アムスラー摩耗試験は、2円筒型ころがり摩耗試験で、上記試験片の円周面を、直径35mm、50mmの円筒状金属 (SKH52製) 面に荷重150kgにて押しつけ、摺動部が同方向になるように回転させ、無潤滑で滑り速度0.12m/secとし、比摩耗量 $[\text{mg}/(\text{m} \cdot \text{sec})]$ を求めた。

【0036】

【表 1】

表 1

鋼記号	化学組成 (質量%) [残部: 不純物およびFe]						備 考
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	
A	0.05	0.2	9.5	13.5	2.5	1.0	0.15
B	0.05	0.5	10.0	11.0	5.0	1.0	0.05
C	0.05	0.5	10.0	22.0	5.0	2.0	0.10
D	0.03	0.5	* 2.5	25.0	7.0	3.5	0.30

* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。

【0037】

【表2】

表 2

試験番号	鋼 記号	表面硬化処理			表面硬さ (HV0.05)	1000HV 以上の 硬化深さ (μm)	表面硬化層脆性	比 摩耗量 [$\text{mg}/(\text{m} \cdot \text{s})$]	備 考
		雰囲気	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)					
1	A	50% NH_3 + 50%RX	570	3.0	1500	50	良好	0.1	本発明例
2	B	50% NH_3 + 50%RX	540	2.0	1450	18	良好	0.1	〃
3	C	50% NH_3 + 50%RX	570	3.0	1500	50	良好	0.1	〃
4	*D	50% NH_3 + 50%RX	570	3.0	* 1200	50	良好	0.5	比較例
5	A	50% NH_3 + 50%RX	*410	48.0	* 1330	7	不良	0.5	〃
6	A	* 100% NH_3	570	3.0	* 1300	50	不良	0.6	〃

* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。

【0038】

結果を合わせて表2に示すが、Mnが十分高いオーステナイト系ステンレス鋼を用い、表面硬化処理として炭窒化処理をおこなった試験番号1～3の試験片は、低いすぐれた比摩耗量を示しており、これは1400HVを超える高い表面硬さと、1000HV以上の十分大きい硬化層深さを有しているためと推定される。

【0039】

これに対し、試験番号6では、Mn含有量の高いオーステナイト系ステンレス鋼ではあっても表面硬化処理が炭窒化処理でないので、表面硬さが十分でなくしかも脆く、試験番号5は、処理温度が低く1000HV以上である硬化深さが $7\mu\text{m}$ と浅い。また、試験番号4では、表面硬化処理を炭窒化処理としてもMn含有量の低い鋼であるため、表面硬さが1300HVを下回っている。これら試験番号4～6の場合、いずれも比摩耗量が大きく、試験番号1～3に比し劣る結果を示している。

【0040】

【発明の効果】

本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼が適用される各種の機械部品において、とくに摺動や耐摩耗性を必要とする部品に適用することにより、その耐用期間を大幅に向上させることができる。また、その製造方法はガス雰囲気中における加熱だけなので、同時に多量の部品を処理することが可能である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】耐摩耗性にすぐれた表面炭窒化オーステナイト系ステンレス鋼部品とその製造方法の提供。

【解決手段】Mnを3～20質量%含有するオーステナイト系ステンレス鋼の表面を炭窒化处理して硬化させた、ビッカース硬さが1000HV以上である部分の表面からの深さが $10\mu\text{m}$ 以上で、かつ表面の硬さが1350HV以上である表面炭窒化ステンレス鋼部品、および所要形状に成形された部品を、ハロゲン化合物ガスを含む雰囲気中にて表面活性化処理をおこなった後、 NH_3 およびCOを含む雰囲気中にて400～650℃、20分以上の炭窒化处理をおこなう上記の表面炭窒化ステンレス鋼部品の製造方法。

【選択図】なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-291799
受付番号	50201494411
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年10月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月 4日
-------	-------------

特願 2002-291799

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000126115]

1. 変更年月日

2000年 4月12日

[変更理由]

名称変更

住 所

北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地

氏 名

エア・ウォーター株式会社